

锰氮共掺锐钛矿型二氧化钛的电子性质和光学性质研究

冯庆^{1,2} 岳远霞^{1,2} 王寅^{1,2} 杨英^{1,2*}

(¹ 光电功能材料重庆市重点实验室, 重庆 401331; ² 重庆师范大学光学工程重点实验室, 重庆 401331)

摘要 利用金属与非金属共掺 TiO₂ 半导体提高对可见光的利用率是近期研究的一个热点。通过基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法, 计算了 Mn 掺杂、N 掺杂、Mn-N 共掺杂 TiO₂ 晶体的能带、态密度、分态密度和光学性质。通过对比, 发现单一 N 掺杂使 TiO₂ 的禁带宽度从 3.2 eV 减小到 2.83 eV; 单一 Mn 掺杂在禁带中产生了三条杂质能级, 减小了电子从价带往导带跃迁的能量; 而 Mn-N 共掺杂 TiO₂ 锐钛矿晶体后, 费米能级偏离价带向导带方向移动, 既在价带顶部形成杂质能级, 又减小了禁带宽度, 电子从杂质能级跃迁到导带仅需要 2.1 eV (对应波长为 590 nm) 的能量, 该能量恰好对应吸收谱中的吸收峰, 相比单一掺杂, 更加有效地利用了可见光。

关键词 材料; 第一性原理; 密度泛函理论; Mn-N 共掺杂; 光学性质

中图分类号 O482; O614

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP50.061601

Study on Optical and Electronic Properties of Anatase TiO₂ with Mn-N Co-Doping

Feng Qing Yue Yuanxia Wang Yin Yang Ying

(¹ Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China
² Key Laboratory of Optics and Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract Recently, improving the visible-light utilization ratio by the metal and non-metallic impurities co-doped TiO₂ semiconductor is a research focus. The band structure, density of states, partial density of states and optical properties of Mn-doped, N-doped and Mn-N co-doped anatase TiO₂ are studied by plane-wave supersoft pseudopotential method based on the density functional theory. Contrasting Mn, N, Mn-N doped anatase TiO₂, the results show that N single doped TiO₂ effectively makes the band gap decrease from 3.2 eV to 2.83 eV and a Mn single doping results in three impurity levels in the band gap, which reduces the electron transition energy from the valence band to conduction band. While Mn-N co-doped anatase TiO₂ crystals lead the Fermi level to move to the conduction band, simultaneously forming impurity level in the valence band top and reducing the band gap. The electronic transition energy is about 2.1 eV (wavelength is 590 nm) from impurity levels to the conduction band, which exactly corresponds to the absorption peak in the absorption spectrum. This will more effectively improve the utilization of the visible light.

Key words materials; the first principles; density functional theory; Mn-N co-doped; optical properties

OCIS codes 160.4760; 160.4670

1 引言

锐钛矿型 TiO₂ 作为一种重要的宽禁带 n 型半导体材料, 具有价廉、无毒的优点和良好的化学稳定性、持久性以及优良的电学性质, 在化工、光催化和光降解^[1,2] 有机物等方面有广泛的应用, 是一种很有潜力的催化剂。但由于它的禁带宽度较宽(禁带宽度 $E_g = 3.2$ eV), 只能被波长小于 384 nm 的紫外光激发(约占太阳总能量的 4%)。而且光激发会产生电子-空穴的复合, 导致光量子效率降低, 缩小了 TiO₂ 的应用范围。因

收稿日期: 2013-02-25; 收到修改稿日期: 2013-02-28; 网络出版日期: 2012-05-15

基金项目: 国家自然科学基金(61274128, 61106129)资助课题。

作者简介: 冯庆(1978—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属氧化物半导体方面的研究。E-mail: fengq_126@163.com

* 通信联系人。E-mail: ying_yang@126.com

此为了提高催化活性和转换效率,如何减小锐钛矿 TiO_2 的禁带宽度成为其研究重点^[3]。针对这种情况,研究者试图通过掺杂金属元素^[4]、稀土元素^[5]、非金属离子^[6,7]或两元素共掺^[8,9]的方法减小其禁带宽度,提高 TiO_2 的可见光活性并抑制电荷复合。阴离子掺杂 TiO_2 的研究引起人们的重视是从 Asahi 等^[10]通过非金属元素 N 掺杂 TiO_2 提高了材料对可见光的光敏化率开始的。Zhao 等^[11]计算了不同浓度 N 掺杂后的 TiO_2 ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$) 对可见光的响应,结果表明当 $x=0.5$ 时掺杂后的二氧化钛对可见光的吸收效果最好。Yamashita 等^[12,13]和吴树新等^[14]通过离子注入法和浸渍法对 TiO_2 进行了 Cr, Co, Ni, Fe, Mn 元素的掺杂来改善光催化剂的性能,实验结果表明过渡金属离子注入 TiO_2 可以不同程度地改善紫外-可见光谱,吸收谱向红光移动,提高了光催化的性能,且改善程度按 Cr, Co, Ni, Fe, Mn 的顺序递增。钟雪春等^[15]用 Mn 掺杂 TiO_2 晶体后发现, Mn 掺杂二氧化钛晶体导致其导带下移,禁带宽度变小,可见光吸收增强。Yen 等^[16]利用金属等离子体注入(MPID)技术与热处理工艺成功地合成了 Fe-N 共掺杂的二氧化钛,结果表明: Fe-N 共掺不仅能很容易地激发电子与空穴的分离,又能有效地减小二氧化钛的禁带宽度。

然而关于阴阳离子共掺 TiO_2 晶体的理论计算和分析却少有报道。在本研究中,考察计算了 Mn 掺杂、N 掺杂和 Mn-N 共掺杂 TiO_2 晶体基态的几何结构、能带结构、态密度及光学性质,计算发现 Mn-N 共掺明显提高 TiO_2 对可见光的响应能力。

2 模型构建与计算方法

锐钛矿相 TiO_2 的晶体结构属于四方晶系,空间群为 $I4_1/amd$, 每个正格矢晶胞中含有 4 个 Ti 原子, 8 个 O 原子。其中一个 Ti^{4+} 离子被呈八面体排列的 6 个 O^{2-} 离子包围, 构成 TiO_6 八面体, 其配位数为 6, O^{2-} 离子的配位数为 3, 每 4 个单元构成一个晶胞。考虑到计算机的计算能力以及与实际情况的符合程度, 构造了由 2 个原胞构成的 $(2 \times 1 \times 1)$ 超晶胞模型, 如图 1(a) 所示, 其中晶体结构式为 Ti_8O_{16} (由于晶体对称周期性, 顶角原子算 $1/8$ 个, 棱上原子算 $1/4$ 个, 面上原子算 $1/2$ 个)。分别构建 Mn 掺杂、N 掺杂和 Mn-N 共掺杂 TiO_2 的 $(2 \times 1 \times 1)$ 超晶胞模型。在 Mn 掺杂中, Mn 原子替代位于顶角位置的 Ti [如图 1(b) 所示], 晶体结构式变为 $\text{Ti}_{8-x}\text{Mn}_x\text{O}_{16}$ ($x=0.5$), 掺杂浓度(原子数分数)为 4.47%; 在 N 掺杂中, N 原子替代位于 $(0.5, 0.5, 0.458)$ 位置的 O [如图 1(c) 所示], 晶体结构式变为 $\text{Ti}_8\text{O}_{16-x}\text{N}_x$ ($x=0.5$), 掺杂浓度为 1.11%; 在 Mn-N 共掺杂中, 其中一个 O 原子被与单独掺杂等浓度等位置的 N 原子替代, 一个 Ti 原子被单独掺杂等浓度等位置的 Mn 原子替代 [如图 1(d) 所示]。经过计算, 所掺位置能量最低, 是最易形成的稳定状态。

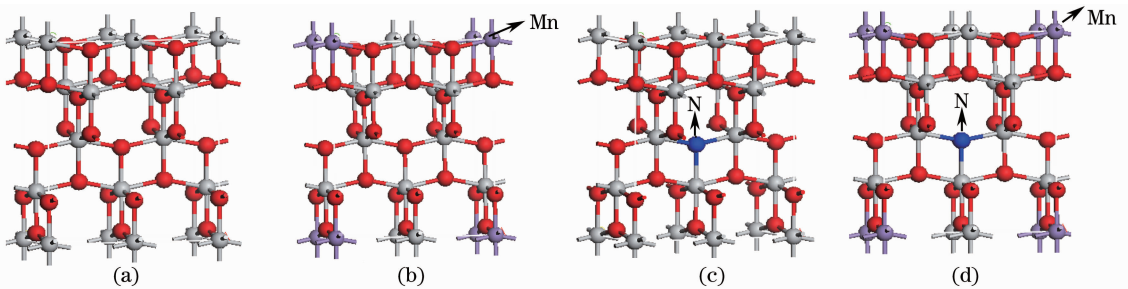


图 1 纯锐钛矿 TiO_2 及其掺杂后的超晶胞模型。(a) TiO_2 ; (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$; (c) $\text{TiN}_y\text{O}_{2-y}$; (d) $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}_y\text{O}_{2-y}$

Fig. 1 Super-cell models of the pure, Mn-doped, N-doped and Mn-N co-doped anatase TiO_2 .

(a) TiO_2 ; (b) $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$; (c) $\text{TiN}_y\text{O}_{2-y}$; (d) $\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}_y\text{O}_{2-y}$

本文计算是采用基于密度泛函理论的 MedeA 中的 VASP 模块^[17]完成的。计算采用平面波超软赝势方法, 将离子势用赝势替代。平面波函数通过平面波基组展开, 电子间相互作用的交换关联能采用广义梯度近似(GGA)进行校正, 对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行自洽求解, 参与计算的价态电子为 O $2s^2 2p^4$, N $2s^2 2p^3$, Mn $3d^5 4s^2$ 和 Ti $3d^2 4s^2$ 。

在倒易的 k 空间中, 平面波截断能选取为 300 eV, 第一布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack 方案选择 $3 \times 5 \times 2$ 的分格。本文分别对纯锐钛矿 TiO_2 , N 掺杂, Mn 掺杂以及 Mn-N 共掺杂 TiO_2 的晶体模型进行结构优化, 结构优化的收敛精度为 2×10^{-5} eV, 每个原子最大受力不大于 0.03 eV/nm, 内应力不大于

0.05 GPa。计算中先对结构进行优化,最后计算得到晶体模型的能带结构、态密度(DOS)、分态密度(PDOS)以及光学性质。

3 计算结果与讨论

3.1 结构优化

首先对纯锐钛矿相 TiO_2 晶胞进行结构优化计算,得到其晶格常数。其优化后晶格常数与文献报道的实验值^[18]和理论值的比较如表 1 所示。采用 GGA 进行矫正,该方法优化后的晶胞参数为 $a=0.3766 \text{ nm}$, $c=0.9478 \text{ nm}$ 。与其他近似方案相比,采用该近似方案的误差最小,参数 a, c 的误差分别为 0.42% 和 0.25%,因此该方案是适合的。

表 1 结构优化后锐钛矿 TiO_2 的晶格常数与实验值、理论值的对比

Table 1 Comparison of anatase TiO_2 lattice constants of this work with those obtained from experiment and theory

Experiment /nm	Theory		This work		
	Result	Deviation /%	Result	Deviation /%	
a	0.3782	0.3692	-2.37	0.3766	-0.42
c	0.9502	0.9471	-0.33	0.9478	-0.25
c/a	2.512	2.566	2.14	2.517	0.20

3.2 掺杂后锐钛矿 TiO_2 的能带结构和态密度

半导体的基本能带情况是:存在一系列满带和空带,最上面的满带称为价带,最下面的空带称为导带,价带与导带之间有带隙,带隙宽度用 E_g 表示。计算得到的纯锐钛矿 TiO_2 和各掺杂体系 TiO_2 沿布里渊区高对称方向的能带结构(费米能级被选在能量零点,即电子能够填充的最高能级)如图 2 所示。未掺杂前 TiO_2 的带隙宽度为 3.2 eV,如图 2(a)所示。

如图 2(b)所示,掺杂 Mn 后,带隙为 3.14 eV,相对于没有掺杂前几乎没有减小,导带和价带相对费米能级都发生了明显的下降,但是 Mn 原子的引入使得在费米能级附近形成三条杂质能级,其中下面两条为电子半填充状态,费米能级上面的一条为空带。半填充杂质能级距离导带最低点 1.7 eV。杂质能级的形状类似抛物线,说明这两条杂质能级上面的电子活跃,局域性强,并且半填充状态和未填充状态的杂质能级可以导致电子从价带跃迁到杂质能级或者从杂质能级跃迁到导带,也有可能电子从杂质能级的半满带跃迁到杂质能级的空带,从而使 Mn 掺杂的 TiO_2 能响应可见光,这与钟雪春等^[15]的研究相符。也就是说, Mn 掺杂是通过在禁带中形成杂质能级来改善对可见光的响应的。

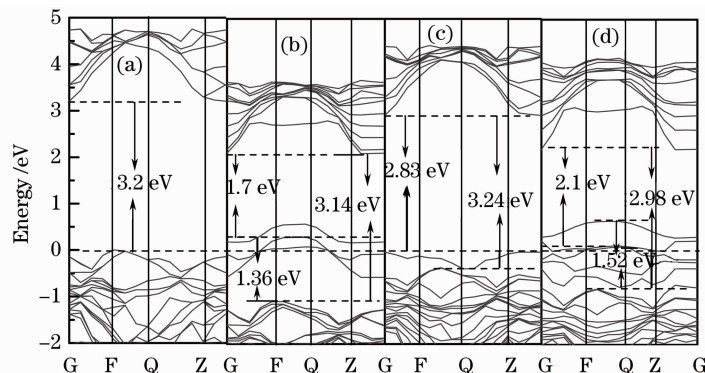


图 2 (a) 纯 TiO_2 , (b) Mn 掺杂, (c) N 掺杂以及 (d) Mn-N 共掺杂 TiO_2 的能带结构图

Fig. 2 Band structures of (a) pure, (b) Mn-doped, (c) N-doped and (d) Mn-N co-doped anatase TiO_2

如图 2(c)所示,掺杂 N 后,由于 N 的 2p 电子与 O 的 2p 电子的相互作用,若不考虑 N,只考虑 O 的 2p 电子,则发现在费米能级附近的贡献是带隙宽度相对于掺杂前稍微变大,为 3.24 eV;而由于 N 的引入,在价带顶上方形成杂质能级,但是该杂质能级在费米能级以下,属于完全填充状态,与价带形成统一体。因此掺杂后的价带顶与导带底的距离变化为 2.83 eV,即禁带宽度减小,导致电子更容易从完全填充的杂质能级跃迁到导带,从而改善对可见光的响应,这也与 Asahi 等^[10]的理论相对应。也就是说 N 掺杂是通过减小禁带

宽度来改善对可见光的响应的。

如图 2(d)所示, Mn-N 共掺杂后, 能带变得稀疏, 形状上相当于 Mn 掺杂与 N 掺杂叠加, 带隙宽度相对于掺杂前变小, 为 2.98 eV, 费米能级相对于价带上移。杂质能级几乎与价带揉合在一起。也就是说, Mn-N 共掺杂既减小了带隙的宽度(从 3.2 eV 减小到 2.98 eV), 又在禁带中形成了未完全填充的杂质能级, 电子更容易发生跃迁, 从而更好地改善锐钛矿 TiO_2 可见光响应。

为了进一步研究电子的性质以及掺杂对锐钛矿 TiO_2 的电子态密度的影响, 将纯 TiO_2 和掺杂后 TiO_2 的总态密度与分态密度进行比较(如图 3 和图 4 所示), 以确定费米能级附近的能带特性。

图 3(a)为纯 TiO_2 的总态密度。由图 3(b)可以看出, N 替代一个 O 后, 杂质电子的态密度主要作用于价带顶, 使得费米能级偏离价带移向导带。带隙相对于掺杂前稍微变大, 为 3.24 eV, 这是由于 N 的电负性略小于 O 所引起的。Mn 掺杂替代一个 Ti 原子后, Mn 的 3d 电子主要分布在费米能级附近, 形成杂质能级。费米能级明显偏离价带向导带移动。带隙宽度变小, 为 3.14 eV, 这是由于 Mn 的电负性略大于 Ti 所引起的, 如图 3(c)所示。Mn-N 共掺杂后, 如图 3(d)所示, N 的 2p 电子与 Mn 的 3d 电子共同作用, 在价带与导带间形成杂质能级, 费米能级偏离价带向导带方向移动。禁带宽度减小为 2.98 eV, 这是 Mn 和 N 共同掺杂的结果 $[(3.14\text{eV}+2.83\text{eV})/2\approx 2.98\text{eV}]$ 。

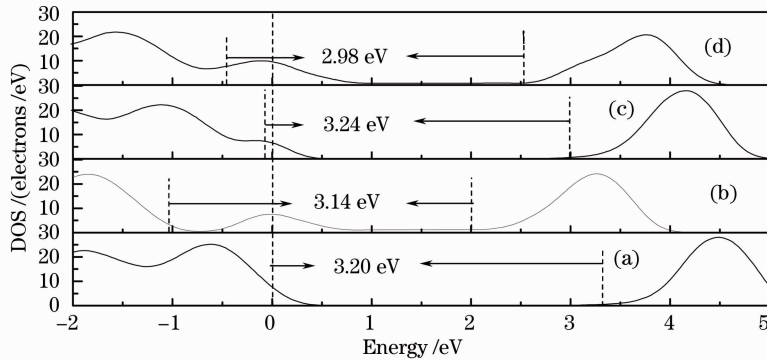


图 3 总态密度的比较图。(a) 纯 TiO_2 ; (b) Mn 掺杂; (c) N 掺杂; (d) Mn-N 共掺杂

Fig. 3 Comparison of total DOS. (a) Pure TiO_2 ; (b) Mn-doped; (c) N-doped; (d) Mn-N co-doped

图 4(a)为纯 TiO_2 的分态密度图, 可以看出: 价带主要由 O 的 2p 电子构成, 导带主要由 Ti 的 3d 电子构成。图 4(b)为掺 N 原子 TiO_2 的分态密度图, 可以看出: 导带主要由 3d 电子构成, 价带主要由 2p 电子构成, 相对于纯 TiO_2 来说, 导带与价带下移, 这是由于 N 的 2p 电子比 O 的 2p 电子少 1 个, 使得 N 原子附近的电子电荷布居数增大, 在价带顶处形成一条处于完全填充状态的杂质能级, 该能级在费米能级以下, 与 O 2p 电子形成的价带内的能带在性质上没有太大的区别, 因此可以说禁带宽度减小为 2.83 eV(对应 438 nm 的可见光), 提高了 TiO_2 对可见光的响应。图 4(c)为, 掺 Mn 原子 TiO_2 的分态密度图, 可以看出: 相对于未掺杂的 TiO_2 来说, 导带和价带下移。并且由于 Mn 相比于 Ti 多 3 个 3d 电子, 因此在价带与导带之间形成 3 条杂质能级, 费米能级向导带方向移动, 杂质能级穿越费米能级, 属于半填充状态, 所以电子可以从价带跃迁到杂质能级, 或者从杂质能级跃迁到导带, 进而改善 TiO_2 对可见光的吸收。

图 4(d)为掺 Mn-N 原子 TiO_2 的分态密度图, 可以看出: 图像上看相当于图 4(b)和(c)的叠加。对比

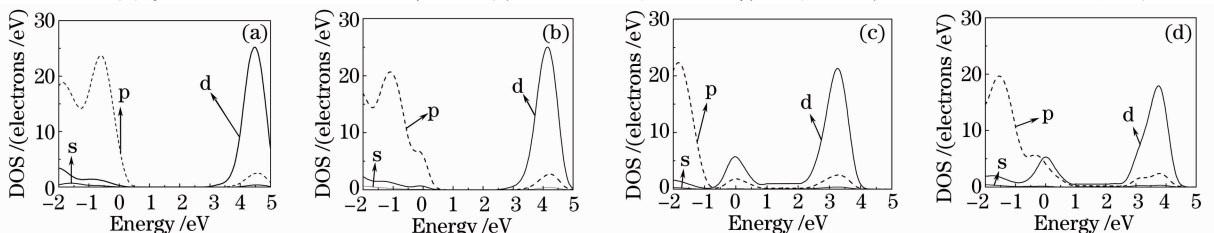


图 4 分态密度的比较图。(a) 纯 TiO_2 ; (b) N 掺杂; (c) Mn 掺杂; (d) Mn-N 共掺杂

Fig. 4 Comparison of PDOS. (a) Pure TiO_2 ; (b) N-doped; (c) Mn-doped; (d) Mn-N co-doped

图 4(c),价带和导带有所上移。杂质能级处于价带顶,费米能级向导带移动,禁带宽度变小,杂质能级与导带最低点的距离为 2.1 eV,所以共掺杂的方式既减小了禁带宽度,又在禁带中形成了可供跃迁的杂质能级,更好地改善了 TiO₂对可见光的响应。

3.3 掺杂后锐钛矿 TiO₂的光学性质

电磁波在介质中传播,当需要考虑吸收的影响时,介电函数要用复数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ 来描述,其中 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$, $\epsilon_2 = 2nk$ ($k = 2\pi/\lambda$ 为波数)。在计算光学性质时,一般先计算虚部的介电常数,其他性质与介电常数之间建立关系。电子与声子的相互作用引起电子在占据态与未占据态间的变化,形成激发态的等离子波子或单粒子激子。这些激发态激子的电子性质和光谱性质体现在导带与价带的状态密度之间的连接。也就是说介电常数的虚部体现出真实占据态与未占据态之间转换的细节。而介电函数的实部可以根据 Kramers-Kronig 色散关系得出。这样吸收系数 $I(\omega)$,反射率 $R(\omega)$ 就能通过 $\epsilon_1(\omega)$ 和 $\epsilon_2(\omega)$ 推导得出。下面是与本文计算有关的公式^[19]:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int d^3k \frac{2}{2\pi} \times \frac{|eM_{cv}(\mathbf{K})|^2}{[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K})]} \times \frac{\hbar^3}{[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \omega^2]}, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |eM_{cv}(\mathbf{K})|^2 \times \delta[E_c(\mathbf{K}) - E_v(\mathbf{K}) - \hbar\omega], \quad (2)$$

$$I(\omega) = \sqrt{2\omega} [\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) - \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega)]^{(1/2)}, \quad (3)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (4)$$

$$L(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)]}, \quad (5)$$

式中 BZ 为第一布里渊区,C 和 V 分别表示导带和价带, \mathbf{K} 为倒格矢, $|eM_{cv}(\mathbf{K})|^2$ 为动量跃迁矩阵元, ω 为角频率, $E_c(\mathbf{K})$ 和 $E_v(\mathbf{K})$ 分别为导带和价带上的本征能级。

如图 5 所示,实线和虚线分别表示介电常数的实部和虚部。N 掺杂 TiO₂的介电常数相比于纯的 TiO₂没有明显变化,但在 1.5 eV 附近介电常数虚部出现一个峰值。Mn 掺杂与纯的 TiO₂对比,在能量为 1.36 eV 时,介电常数虚部出现一个峰值。分析原因是由于 Mn 原子的引入在禁带中形成了三条的杂质能级,其中有一条的曲率较大且穿越费米能级的,该能级主要由 Mn 的 3d 电子构成,并处于半填充状态,这个低能区的峰值正对应价带电子往该能级的跃迁[如图 2(b)所示]。说明 Mn 掺杂后价带电子跃迁到该条能带的几率较大。Mn-N 共掺与纯的 TiO₂对比,在能量为 1.52 eV 处时,介电常数曲线虚部出现新的峰值,其原因是 Mn 与 N 共掺在价带顶部形成多条杂质能级,其中最上面一条完全处于费米能级之上,是一条空带。这个峰值正好对应价带电子往该能级跃迁的能量,说明 Mn-N 共掺杂后价带电子往该能级跃迁的几率较大[如图 2(d)所示]。

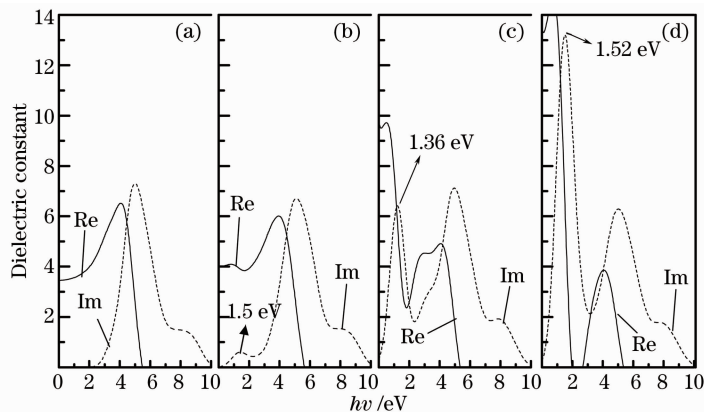


图 5 (a) 纯 TiO₂, (b) N 掺杂, (c) Mn 掺杂以及 (d) Mn-N 共掺杂 TiO₂ 的介电常数

Fig. 5 Dielectric constants of (a) pure TiO₂, (b) N-doped, (c) Mn-doped and (d) Mn-N co-doped TiO₂

图 6 所示为二氧化钛掺杂前后对可见光的吸收,可以看出:纯的 TiO_2 对可见光几乎没有吸收,在能量为 3.20 eV 时,才有吸收谱的出现。掺 N 后,由于 N 的 2p 电子与 O 的 2p 电子相互作用,杂质能级距离导带最低点为 2.83 eV,禁带宽度变小,因此对可见光的吸收相对于纯 TiO_2 有些改善,在能量为 2.83 eV(对应 438 nm 的可见光)时,有吸收谱的出现,即对可见光的吸收有红移现象。单掺杂 Mn 后,由于 Mn 3d 电子的作用,形成的杂质能级位于价带与导带之间,使得电子从价带到杂质能级或者从杂质能级到导带需要的能量较小。杂质能级中处于电子半填充状态的两条的能量最高点距离导带能量最低点为 1.7 eV,所以 Mn 掺杂后在能量为 1.7 eV 时有吸收峰的出现,即在红光处有吸收(根据公式 $\lambda = hc/E = 1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}/1.7 \text{ eV} \approx 729 \text{ nm}$)。但是在 1.7 eV 后吸收谱又下降,因此虽然吸收谱红移现象明显,但吸收效率并不太高。Mn-N 共掺杂后,由于 Mn 3d 电子与 N 2p 电子共同作用,既在禁带中形成杂质能级,又使禁带宽度有所减小,处于电子半填充状态的两条杂质能级能量最高点距离导带能量最低点 2.1 eV,对应于吸收谱在 590 nm 的吸收峰(可见光最中心的位置附近),且吸收峰的高度大于单 Mn 掺杂在 1.7 eV 处吸收峰的高度,因此 Mn-N 掺杂对可见光的吸收效果比单 Mn 掺杂更好。

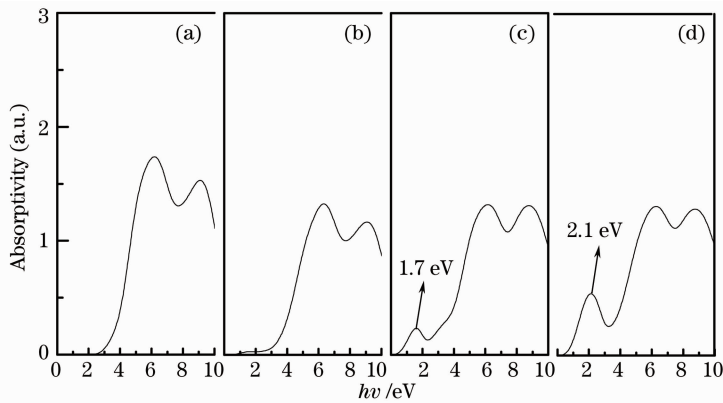


图 6 (a) 纯 TiO_2 , (b) N 掺杂, (c) Mn 掺杂以及 (d) Mn-N 共掺杂 TiO_2 的光学吸收谱

Fig. 6 Absorption spectra of (a) pure, (b) N-doped, (c) Mn-doped and (d) Mn-N co-doped TiO_2

图 7 所示掺杂后锐钛矿二氧化钛与纯二氧化钛的光反射谱,可以看出:N 掺杂后反射谱在可见光范围内与未掺杂前相比变化不大,Mn 掺杂后,在能量为 0.91 eV 时出现反射峰后,反射谱线开始减小,对应于 Mn 掺杂二氧化钛对可见光吸收的增强且在能量为 1.7 eV 时出现的吸收峰。Mn-N 共掺时,在能量为 1.82 eV 时出现反射峰后反射开始减小,恰好对应 Mn-N 共掺后吸收增大且在能量为 2.1 eV 时出现的吸收峰。Mn-N 共掺杂比单 Mn 掺杂在可见光区域的反射率下降幅度更大一些,也说明了 Mn-N 共掺杂二氧化钛晶体对可见光的响应或吸收更好一些。

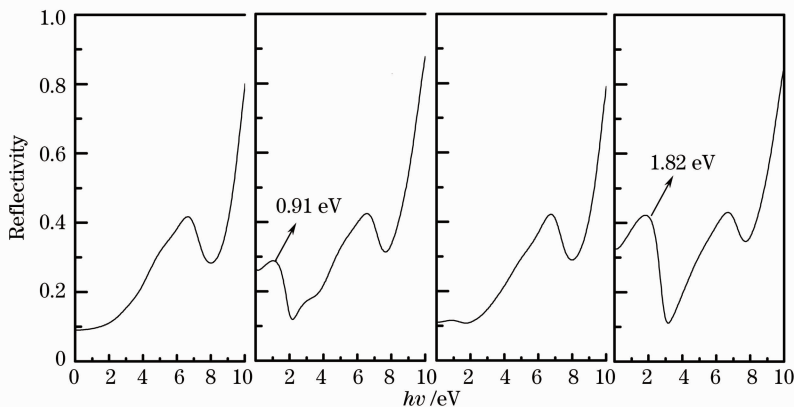


图 7 (a) 纯 TiO_2 , (b) Mn 掺杂, (c) N 掺杂以及 (d) Mn-N 共掺杂 TiO_2 的反射谱

Fig. 7 Reflectivity of (a) pure, (b) Mn-doped, (c) N-doped and Mn-N co-doped TiO_2

4 结 论

通过对纯锐钛矿相 TiO₂ 晶体进行 Mn 掺杂、N 掺杂、Mn-N 共掺杂后,利用基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法,计算了纯 TiO₂ 晶体和掺杂后 TiO₂ 晶体的能带、态密度、分态密度和光学性质。通过对比纯 TiO₂ 晶体、Mn 掺杂、N 掺杂和 Mn-N 共掺杂,得出以下结论:

1) N 掺杂减小了锐钛矿相 TiO₂ 晶体的禁带宽度,由 3.2 eV 变为 2.83 eV。Mn 掺杂虽然未明显减小禁带宽度,但是在禁带中形成了三条杂质能级,其中一条是未填充的,两条是半填充的,减小了价带电子向导带跃迁的能量。Mn-N 共掺杂 TiO₂ 既减小了晶体的禁带宽度,又在禁带中形成杂质能级,价带电子通过杂质能级向导带跃迁的几率更高。

2) N 掺杂在一定程度上改善了 TiO₂ 晶体对可见光的利用率,可以对 438 nm 的紫光发生吸收。而 Mn 掺杂使锐钛矿相 TiO₂ 晶体禁带中形成杂质能级,实现了对 1.7 eV(729 nm)的红光吸收,红移现象明显,对可见光的响应明显改善。但是在可见光的整体范围内,吸收效率不太高。

3) Mn-N 共掺杂后,光学吸收谱中在能量为 2.1 eV(波长为 590 nm)时出现吸收峰,恰好对应禁带中形成的半填充状态的杂质能级到导带最低点的能量 2.1 eV,说明共掺杂导致能带结构与态密度的改变改善了材料的光学性质,整个吸收谱在可见光部分的吸收率更高,相比 N 掺杂和 Mn 掺杂,更加有效地提高了锐钛矿相 TiO₂ 晶体对可见光的响应。

参 考 文 献

- 1 J. Zhao, X. D. Yang. Photocatalytic oxidation for indoor air purification; a literature review [J]. *Building and Environment*, 2003, **38**(5): 645~654
- 2 Jin-Wook CHOI, Seong-Eun Lee, Byung-Gwan *et al.*. Purifying behavior of photocatalytic titanium dioxide anodized in nitrate ion containing solution[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(4): 1027~1030
- 3 Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352
侯清玉,张跃,张涛. 含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1347~1352
- 4 Du Hongli, Zhang Zhaozhi, Li Yan *et al.*. Research progress in photocatalytic performance of metal-doped TiO₂ nanotubes [J]. *Materials Review*, 2011, **25**(13): 20~24
杜红莉,张兆志,李艳等. 金属掺杂二氧化钛纳米管光催化性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, **25**(13): 20~24
- 5 Shui Miao, Yue Linhai, Xu Zhude. Rare earth lanthanum doped titanium dioxide photocatalytic properties[J]. *J. Chemical Physics*, 2000, **16**(5): 459~463
水淼,岳林海,徐铸德. 稀土镧掺杂二氧化钛的光催化特性[J]. *物理化学学报*, 2000, **16**(5): 459~463
- 6 Xu Ling, Tang Chaoqun, Qian Jun. First principle study on C doped anatase titanium dioxide absorption spectrum[J]. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59**(4): 2721~2727
徐凌,唐超群,钱俊. C 掺杂锐钛矿相 TiO₂ 吸收光谱的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2010, **59**(4): 2721~2727
- 7 Feng Qing. Nonmetallic impurity doping anatase TiO₂ causing the effect of spectrum red shift[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(s2): 372~377
冯庆. 非金属杂质掺杂锐钛矿相 TiO₂ 引起的光谱红移效应[J]. *中国激光*, 2009, **36**(S2): 372~377
- 8 Wei Zhigang, Pan Zhanchang, Huang Xueping *et al.*. Cu-N co-doped anatase titanium dioxide theory research[J]. *Chemical Word*, 2011, (2): 69~73
魏志刚,潘湛昌,黄雪萍等. Cu, N 共掺锐钛矿型二氧化钛的理论研究[J]. *化学世界*, 2011, (2): 69~73
- 9 Zhang Xue, Li Yuping, Han Peide *et al.*. Band gap properties and photocatalytic activities of TiO₂/SiO₂ multilayer film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(7): 0716001
张雪,李玉平,韩培德等. TiO₂/SiO₂ 多层膜的带隙结构及光催化性能[J]. *光学学报*, 2012, **32**(7): 0716001
- 10 R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki *et al.*. Visible-light photocatalysts in nitrogen doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269~271
- 11 Zongyan Zhao, Qingju Liu. Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase titanium oxides doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation[J]. *J. Physics D*, 2008, **41**(2): 025105
- 12 H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka *et al.*. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts[J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2002, **148**(1-3): 257~261
- 13 H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka *et al.*. Photocatalytic degradation of organic compounds diluted in water using visible light-responsive metal ion-implanted titanium dioxide catalysts; Fe ion-implanted titanium dioxide[J]. *Catalysis Today*, 2003, **84**(3-4): 191~196
- 14 Wu Shuxin, Ma Zhi, Qin Yongning. The photocatalytic performane of transition metal doped titanium oxides [J].

Photographic Science and Photochemistry, 2005, **23**(2): 94~101

吴树新, 马智, 秦永宁. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. 感光科学与光化学, 2005, **23**(2): 94~101

- 15 Zhong Xuechun, Pan Zhanchang, Wei Zhigang *et al.*. First principles study of Mn doped anatase titanium oxides electronic structure[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2011, **28**(6): 686~688

钟雪春, 潘湛昌, 魏志刚 等. Mn 掺杂锐钛矿型 TiO₂ 的电子结构的第一性原理研究[J]. 计算机与应用化学, 2011, **28**(6): 686~688

- 16 Chung Chih Yen, Da Yung Wang, Li shin Chang *et al.*. Characterization and photocatalytic activity of Fe and N co-deposited TiO₂ and first-principles study for electronic structure[J]. *J. Solid Chemistry*, 2011, **184**(8): 2053~2060

- 17 G. Kresse, J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals[J]. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(1): 558~561

- 18 Yang Zhiyuan, Peng Longgui, Zhou Anning. S-doped nano-sized TiO₂ and its application in photocatalytic degradation of methylene blue[J]. *New Chemical Materials*, 2006, **34**(5): 35~37

杨志远, 彭龙贵, 周安宁. 硫掺杂 TiO₂ 的制备及其光催化降解次甲基蓝研究[J]. 化工新型材料, 2006, **34**(5): 35~37

- 19 Shen Xuechu. *Semiconductor Spectrum and Optical Quality* (2nd edition)[M]. Beijing: Science Press, 1992

沈学础. 半导体光谱与光学性质(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1992